

12/044,037

乙

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

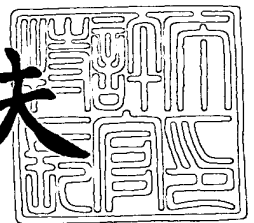
出 願 年 月 日            2 0 0 1 年    4 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 1 - 1 1 1 9 0 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 1 - 1 1 1 9 0 2 ]

出      願      人            三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2 0 0 3 年    8 月 2 9 日  
今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 7 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06880

【提出日】 平成13年 4月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F25B 17/08

【発明の名称】 吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社 筑波研究所内

【氏名】 垣内 博行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 武脇 隆彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 藤井 克

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社 筑波研究所内

【氏名】 山崎 正典

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 正野 寛治

**【代理人】****【識別番号】** 100103997**【弁理士】****【氏名又は名称】** 長谷川 暁司**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2001- 45677**【出願日】** 平成13年 2月21日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 035035**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9702254**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子とを含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【請求項 2】 骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子とを含むゼオライトが、下記式 (1)、(2) および (3)

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 $x$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するヘテロ原子のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 $y$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 $z$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するリンのモル比を示す)

で表される原子の存在割合を有するものである請求項 1 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 3】 ヘテロ原子がケイ素である請求項 1 または 2 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 4】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 以上、0.30 以下の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域を有する吸着材である、吸着ヒートポンプ。

【請求項 5】 吸着材が、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項 4 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 6】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材がゼオライトであって、そのフレームワーク密度が  $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以上、 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以下の範囲である請求項 4 または 5 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の吸着ヒートポンプを車両室内の空調に使用することを特徴とする車両用空調装置。

【請求項 8】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、脱着側相対蒸気圧  $\phi_1$  における吸着量と、吸着側相対蒸気圧  $\phi_2$  における吸着量との差が  $0.18 \text{ g/g}$  以上となる条件で運転することを特徴とする吸着ヒートポンプの運転方法

【請求項 9】 吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後、前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路とを有する除湿空調装置において、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子とを含むゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置。

【請求項 10】 骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトが、下記式 (1)、(2) および (3)

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 $x$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するヘテロ原子のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 $y$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 $z$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子との合計に対するリンのモル比を示す)

で表される原子の存在割合を有するものである請求項 9 に記載の除湿空調装置。

【請求項 11】 ヘテロ原子がケイ素である請求項 9 または 10 に記載の除湿空調装置。

【請求項 12】 吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路とを有する除湿空調装置において、該吸着材が水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧 0.05 以上、0.30 以下の範囲で相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上の相対蒸気圧域を有する吸着材である除湿空調装置。

【請求項 13】 吸着材が、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項 12 に記載の除湿空調装置。

【請求項 14】 吸着材がゼオライトであって、そのフレームワーク密度が  $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以上、 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以下の範囲である請求項 12 または 13 に記載の除湿空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の吸着材を用いた吸着ヒートポンプ及びその運転方法、ならびに該吸着材を用いた除湿空調装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

吸着ヒートポンプや除湿空調装置においては、吸着質、例えば水を吸着した吸着材を再生するために、吸着材を加熱して吸着質を脱着させ、乾燥した吸着材を吸着質の吸着に使用する温度まで冷却して再度吸着質の吸着に使用する。

【0003】

比較的高温 (120℃以上) の排熱、温熱を、吸着材の再生熱源として利用する吸収式ヒートポンプが既に実用化されている。しかし一般にコジェネレーショ

ン機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水や太陽熱などによって得られる熱は 1 0 0 ℃以下と比較的低温であるため、現在実用化されている吸収式ヒートポンプの駆動熱源としては利用できず、1 0 0 ℃以下、更には 6 0 ℃～8 0 ℃の低温排熱の有効利用が求められていた。

#### 【0 0 0 4】

吸着ヒートポンプの動作原理は同じでも利用可能な熱源温度によって吸着材に求められる吸着特性が大きく異なる。例えば、高温側の熱源として用いられるガスエンジンコージェネレーションや固体高分子型燃料電池の排熱温度は 6 0 ℃～8 0 ℃であり、自動車エンジンの冷却水の温度は 8 5 ℃～9 0 ℃である。そして冷却側の熱源温度も装置の設置場所によって異なる。例えば自動車の場合はラジエーターで得られる温度であり、ビルや住宅などでは水冷塔や河川水などの温度である。つまり、吸着ヒートポンプの操作温度範囲は、ビルなどに設置する場合には低温側が 2 5 ℃～3 5 ℃、高温側が 6 0 ℃～8 0 ℃、自動車などに設置する場合には低温側が 3 0 ℃～4 0 ℃、高温側が 8 5 ℃～9 0 ℃程度である。このように、排熱を有効利用するためには、低温側熱源と高温側熱源の温度差が小さくても駆動できる装置が望まれている。

#### 【0 0 0 5】

吸着材の周囲が比較的高い温度でも装置が十分に作動するためには、吸着質を低相対蒸気圧で吸着させる必要があり、また使用する吸着材を少量にして装置を小型化するためには吸着材の吸脱着量が多い必要がある。そして吸着質の脱着（吸着材の再生）に低温の熱源を利用するためには脱着温度が低い必要がある。すなわち吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置に用いる吸着材として（１）吸着質を低い相対蒸気圧で吸着し（高温で吸着可能）、（２）吸脱着量が多く、（３）吸着質を高い相対蒸気圧で脱着（低温で脱着可能）する吸着材が望まれている。

#### 【0 0 0 6】

また、吸着ヒートポンプ又は除湿空調装置に用いる吸着材として、各種の吸着材の使用が検討されているが、諸種の問題点があり、その解決が望まれている。

#### 【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は吸着質を低相対蒸気圧域で吸脱着しうる吸着材を用いた、効率の良い吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の提供を目的としてなされたものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置等の、吸着質の吸脱着を装置の駆動源とする装置に適した吸着材を見いだした。

#### 【0009】

すなわち本発明の要旨は、吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプおよびその運転方法、または、吸着材により水分を吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路を有する除湿空調装置において、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置に存する。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

吸着ヒートポンプの操作蒸気圧範囲は、高温熱源温度  $T_{high}$ 、低温熱源温度  $T_{low1}$ 、低温熱源温度  $T_{low2}$  および冷熱生成温度  $T_{cool}$  から求められる脱着側相対蒸気圧  $\phi_1$  と吸着側相対蒸気圧  $\phi_2$  によって決定される。

#### 【0011】

$\phi_1$  と  $\phi_2$  は次式

脱着側相対蒸気圧  $\phi_1 = \text{平衡蒸気圧}(T_{low1}) / \text{平衡蒸気圧}(T_{high})$

吸着側相対蒸気圧  $\phi_2 = \text{平衡蒸気圧}(T_{cool}) / \text{平衡蒸気圧}(T_{low2})$

により、算出でき、 $\phi_1$  と  $\phi_2$  との間が操作可能な相対蒸気圧範囲である。

#### 【0012】



ここで、高温熱源温度  $T_{high}$  は吸着材から吸着質を脱着して吸着材を再生する際に加熱する熱媒の温度を、低温熱源温度  $T_{low1}$  は凝縮部の吸着質の温度を、低温熱源温度  $T_{low2}$  は再生後の吸着材を吸着に共する際に冷却する熱媒の温度を、冷熱生成温度  $T_{cool}$  は蒸発部の吸着質の温度すなわち生成した冷熱の温度を意味する。平衡蒸気圧は吸着質の平衡蒸気圧曲線を用いて、温度から求めることができる。

#### 【0013】

以下、吸着質が水である場合の操作蒸気圧範囲を例示する。高温熱源温度  $80^{\circ}\text{C}$ 、低温熱源温度  $30^{\circ}\text{C}$  の場合、操作蒸気圧範囲は  $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.09 \sim 0.29$  である。同様に高温熱源温度が  $60^{\circ}\text{C}$  の場合、操作相対水蒸気圧範囲は  $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.21 \sim 0.29$  である。また、自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合については特開 2000-140625 号に詳細に記載されている。この報告を基に推算すると、高温熱源温度約  $90^{\circ}\text{C}$ 、低温熱源温度  $30^{\circ}\text{C}$  である。この場合、操作相対水蒸気圧範囲は  $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$  である。

#### 【0014】

以上より、ガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池または自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合、操作相対水蒸気圧範囲は  $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.05 \sim 0.30$ 、さらに限定すれば  $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$  となると考えられる。つまり、加熱によって相対水蒸気圧を下げて吸着材の再生する際に、相対水蒸気圧が  $0.05$ 、好ましくは  $0.06$  以上の範囲で脱着が完了しなければならない。一方、吸着という点では、相対蒸気圧  $0.30$ 、好ましくは  $0.29$  以下の範囲で十分な吸着量が得られなければならない。つまり、この操作湿度範囲の中で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。したがって通常は相対蒸気圧  $0.05 \sim 0.30$  の範囲において、好ましくは  $0.06 \sim 0.29$  の範囲において吸着量が大きく変化する材料が好ましい。

#### 【0015】

例えば吸着ヒートポンプにより、 $5.0\text{ kW}$  ( $=18,000\text{ kJ}$ ) の冷房能力を得る場合について想定する。ここで、 $5.0\text{ kW}$  は木造南向き和室  $16$  畳程

度、または一般的な自動車のエアコンに使用されるエアコンの冷房能力である。水の蒸発潜熱量は約  $2500 \text{ kJ/kg}$  であり、吸脱着の切り替えサイクルを 10 分 (6 回/時間) とすると、吸着量が  $0.18 \text{ g/g}$  である場合、吸着材は  $6.7 \text{ kg}$  必要となる。吸着材必要量  $X \text{ kg} = 18000 \text{ kJ} / (2500 \text{ kJ} \times 0.18 \text{ kg/kg} \times 6 \text{ 回/hr}) = 6.7 \text{ kg}$ 。同様に吸着量が  $0.15 \text{ g/g}$  であると  $8 \text{ kg}$  必要となる。また、切り替えサイクルが 6 分 (10 回/時間) となると  $0.18 \text{ g/g}$  である場合  $4.0 \text{ kg}$ 、 $0.15 \text{ g/g}$  である場合  $4.8 \text{ kg}$  となる。吸着量が多い程良いが、車両、例えば自動車など、吸着ヒートポンプの大きさが限られたに搭載するには吸着材の重量および容積は少ない程良い。この相反する要求を両立させるためには吸着量を増すことが必要であり、吸着量が  $0.18 \text{ g/g}$  以上、さらには  $0.20 \text{ g/g}$  以上の吸着材が好ましいと考えられる。

#### 【0016】

吸着ヒートポンプや除湿空調装置は、吸着材が吸着質を吸脱着する能力を駆動源として利用している。除湿空調装置においては処理空気中の水分が吸着質である。吸着ヒートポンプにおいては吸着質である吸着質として、水、エタノールおよびアセトンなどが使用できるが、中でも安全性、価格、蒸発潜熱の大きさから、水が最も好ましい。吸着質は蒸気として吸着材に吸着されるが、吸着材は、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きいと、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らし、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても吸着ヒートポンプを駆動できるからである。

#### 【0017】

本発明の特徴の一つである吸着材は骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子とを含むゼオライトである。ここでいうゼオライトは天然のゼオライトでも人工のゼオライトでもよく、例えば人工のゼオライトでは International Zeolite Association (IZA) の規定によるアルミノシリケート類、アルミノフォスフェート類などが含まれる。

#### 【0018】

ここで、アルミノフォスフェート類の中でもヘテロ原子を含まないアルミノフォスフェート ( $AlPO_n$ ) は疎水的な吸着特性を示すため本発明の吸着材としては適当でない。本発明の吸着材として好適に使用するためには親水性の付与のためにアルミニウム、リンの一部をケイ素、リチウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、スズ、カルシウム、または硼素等に置換する必要がある。

#### 【0019】

この中でも、ケイ素、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、または硼素に置換したゼオライトが好ましく、さらにはケイ素に置換したゼオライトが最も好ましく、これは通称 SAPO と称されている。これらヘテロ原子は骨格内のアルミニウム、リンと二種類以上置換されていても良い。

#### 【0020】

本発明で吸着材として用いるゼオライトとしては、骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであって、下記式 (1)、(2) および (3) で表される原子の存在割合を有するものが好ましい。

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 $x$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 $y$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 $z$  は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比を示す)

そして、上記原子の存在割合のなかで、ヘテロ原子の存在割合が、下記式 (4)

$$0.003 \leq x \leq 0.25 \quad \dots (4)$$

(式中、 $x$  は上記と同義である)

で表されるものが好ましく、下記式 (5)

$$0.005 \leq x \leq 0.2 \quad \dots (5)$$

(式中、x は上記と同義である)

で表されるものが更に好ましい。

#### 【0021】

また、本発明で吸着材として用いるゼオライトは、そのフレームワーク密度が  $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以上  $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以下、好ましくは  $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$  以上  $15.0/1,000 \text{ \AA}^3$  以下の範囲のゼオライトである。ここでフレームワーク密度とは、ゼオライトの  $1,000 \text{ \AA}^3$  あたりの酸素以外の骨格を構成する元素の数を意味し、この値はゼオライトの構造により決まるものである。

#### 【0022】

このようなゼオライトの構造としては、IZA が定めるコードで示すと、AFG、MER、LIO、LOS、PHI、BOG、ERI、OFF、PAU、EAB、AFT、LEV、LTN、AEI、AFR、AFX、GIS、KFI、CHA、GME、THO、MEI、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、DFO、EMT、AFY、\*BEA 等があり、好ましくは AEI、GIS、KFI、CHA、GME、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、EMT、AFY、\*BEA が挙げられる。

#### 【0023】

フレームワーク密度は細孔容量と相関があり、一般的に、より小さいフレームワーク密度のゼオライトがより大きい細孔容量を有し、したがって吸着容量が大きくなる。また、現在合成されていないゼオライトも、合成された場合にフレームワーク密度がこの領域内にあれば、本発明においての吸着材として好適に使用できると予想される。

例えば、CHA 構造のアルミノフォスフェートの場合はケイ素などの原子を骨格内に入れた、SAPO-34 として知られるシリコアルミノフォスフェートを用いる事により所望な吸着性能を持たせる事ができる。なお SAPO-34 の合成方法は、米国特許第 4440871 号公報等に記載されている。

**【0024】**

また、ゼオライトがアルミノシリケートの場合は、骨格内のケイ素、アルミニウムの一部（アルミニウムの場合は全部もあり得る）が他の原子、例えば、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、スズ、硼素等に置換していてもよい。アルミノシリケートの場合にケイ素とアルミニウム（アルミニウム＋ヘテロ原子）のモル比が小さすぎると先に示した13Xの場合のように、あまりにも低い湿度領域で急激に吸着されてしまい、また大きすぎる場合は疎水的すぎて水をあまり吸着しなくなる。そのため本発明で用いるゼオライトは、ケイ素／アルミニウムのモル比が通常4以上20以下であって、4.5以上18以下が好ましく、5以上16以下がさらに好ましい。

**【0025】**

これらのゼオライトは交換可能なカチオン種を持つものを含むが、その場合のカチオン種としては、プロトン、Li、Naなどのアルカリ元素、Mg、Caなどのアルカリ土類元素、La、Ce等の希土類元素、Fe、Co、Ni等の遷移金属等があげられ、プロトン、アルカリ元素、アルカリ土類元素、希土類元素が好ましい。さらにはプロトン、Li、Na、K、Mg、Caがより好ましい。これらのゼオライトは単独で用いても、複数組み合わせても、他のシリカやアルミナ、活性炭、粘土等と組み合わせ用いてもよい。

**【0026】**

本発明で用いる特に好ましい吸着材の一例としてSAPO-34が挙げられる。SAPO-34はCHA型（フレームワーク密度＝14.6 T/1,000 Å<sup>3</sup>）のゼオライトであって、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子（ケイ素）の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、ケイ素が0.03、アルミニウムが0.52リンが0.45である。

**【0027】**

更に、本発明で用いる吸着材は、水蒸気吸着等温線において相対蒸気圧0.05以上0.30以下の範囲で相対蒸気圧が0.15変化したときに水の吸着量変化が0.18 g/g以上、好ましくは0.2 g/g以上の相対蒸気圧領域を有す

る吸着材、好ましくは0.05以上0.20以下の範囲で水の吸着量変化が0.18 g/g以上、好ましくは0.2 g/g以上の吸着材である。

#### 【0028】

吸着等温線測定装置（ベルソープ18：日本ベル（株））により測定したSAP0-34（UOP社製）の25℃における水蒸気の吸着等温線を図1に示す。吸着等温線の測定は、空気高温槽温度50℃、吸着温度25℃、初期導入圧力3.0 torr、導入圧力設定点数0、飽和蒸気圧23.76 mmHg、平衡時間500秒で行った。図1から相対蒸気圧0.07～0.10において急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲0.05～0.20の吸着量変化量は0.25 g/gであることがわかる。このような特性を有するSAP0-34は、本発明で用いる吸着材のうち、最も好ましいものの一つである。

#### 【0029】

上述のように、本発明で用いる吸着材は、従来のシリカゲルやゼオライトと比較して同じ相対蒸気圧範囲において吸着量がより多く変化するため、ほぼ同じ重量の吸着材を用いてより多くの除湿効果を発生できる。

#### 【0030】

本発明の特徴の1つは上記特性を有する吸着材を用いる点にある。この吸着材は吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を代表とする、吸着質の吸脱着部を備えた従来公知の各種の空調装置の吸着部に使用できる。なお、該除湿空調装置とはいわゆるデシカント空調装置と同義である。また、狭い範囲の相対蒸気圧変化で大きな吸着量変化を得られることから、吸着材の充填量が限られる吸着ヒートポンプ、例えば車両用空調装置等に適している。

#### 【0031】

以下、上記した吸着材を用いる本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の作用について、図4に記載した機器構成の吸着ヒートポンプにより具体的に説明するが、本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置はこれに限定されるものではない。

#### 【0032】

本発明の吸着ヒートポンプの一例の概念図を図4に示す。図4に示す吸着ヒ-

トポンプは、吸着質を吸脱着可能な吸着材と、吸着材が充填され吸着質の吸脱着により発生した熱を熱媒に伝達する吸脱着部である吸着塔 1 および 2 と、吸着質の蒸発により得られた冷熱を外部へ取り出す蒸発器 4 と、吸着質の凝縮により得られた温熱を外部へ放出する凝縮器 5 から構成されている。なお、吸着ヒートポンプを操作する場合には運転に必要な吸脱着量を得られるように環境温度における吸着等温線から操作条件を求め、通常は装置を運転する上で最大の吸脱着量を得られるように決定する。

#### 【0033】

図 4 に示すごとく、吸着材が充填された吸着塔 1 及び 2 は、吸着質配管 30 により相互に接続され、該吸着質配管 30 には制御バルブ 31～34 を設ける。ここで、吸着質は吸着質配管内で吸着質の蒸気または吸着質の液体及び蒸気との混合物として存在する。

#### 【0034】

吸着質配管 30 には蒸発器 4 及び凝縮器 5 が接続されている。吸着塔 1 及び 2 は蒸発器 4、凝縮器 5 の間に並列に接続されており、凝縮器 5 と蒸発器 4 の間には凝縮器にて凝縮された吸着質を蒸発器 4 に戻すための戻し配管 3 を設ける。なお、符号 41 は蒸発器 4 からの冷房出力となる冷水の入口、符号 51 は凝縮器 5 に対する冷却水の入口である。符号 42 及び 52 はそれぞれ冷水及び冷却水の出口である。また、冷水配管 41 及び 42 には、室内空間（空調空間）と熱交換するための室内機 300 と、冷水を循環するポンプ 301 が接続されている。

#### 【0035】

また、吸着塔 1 には熱媒配管 11 が、吸着塔 2 には熱媒配管 21 がそれぞれ接続され、該熱媒配管 11 及び 21 には、それぞれ切り替えバルブ 115 及び 116 並びに 215 及び 216 が設けてある。また、熱媒配管 11 及び 21 はそれぞれ吸着塔 1 及び 2 内の吸着材を加熱または冷却するための加熱源または冷却源となる熱媒を流す。熱媒は、特に限定されず、吸着塔内の吸着材を有効に加熱・冷却できればよい。

#### 【0036】

温水は切り替えバルブ 115、116、215、及び 216 の開閉により、入

口 1 1 3 及び／又は 2 1 3 より導入され、各吸着塔 1 及び／又は 2 を通過し、出口 1 1 4 及び／又は 2 1 4 より導出される。冷却水も同様の切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 の開閉により、入口 1 1 1 及び／又は 2 1 1 より導入され、各吸着器 1 及び／又は 2 を通過し、出口 1 1 2 及び／又は 2 1 2 より導出される。また、熱媒配管 1 1 及び／又は 2 1 には、図示しないが外気と熱交換可能に配設された室外機、温水を発生する熱源、熱媒を循環するポンプが接続されている。熱源としては特に限定されず、例えば自動車エンジン、ガスエンジンやガスタービンなどのコジェネレーション機器および燃料電池などが挙げられ、また、自動車用として用いる時には、自動車エンジン、自動車用燃料電池が好ましい熱源の例として挙げられる。

#### 【0037】

図 4 を用いて吸着式ヒートポンプの運転方法について説明する。第 1 行程では制御バルブ 3 1 及び 3 4 を閉鎖、制御バルブ 3 2 及び 3 3 を解放し、吸着塔 1 において再生工程を、吸着塔 2 において吸着工程を行う。また、切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 を操作し、熱媒パイプ 1 1 には温水を、熱媒パイプ 2 1 には冷却水を流通させる。

#### 【0038】

吸着塔 2 を冷却する際には冷却塔等の熱交換器によって外気、河川水等と熱交換して冷やされた冷却水を熱媒パイプ 2 1 を通して導入し、通常 30～40℃程度に冷却される。また、制御バルブ 3 2 の開操作により蒸発器 4 内の水は蒸発し、水蒸気となって吸着塔 2 に流れ込み、吸着材に吸着される。蒸発温度での飽和蒸気圧と吸着材温度（一般的には 20～50℃、好ましくは 20～45℃、更に好ましくは 30～40℃）に対応した吸着平衡圧との差により水蒸気移動が行われ、蒸発器 4 においては蒸発の気化熱に対応した冷熱、即ち冷房出力が得られる。吸着塔の冷却水の温度と蒸発器で生成する冷水温度との関係から吸着側相対蒸気圧  $\phi_2$ （ここで  $\phi_2$  は蒸発器で生成する冷水温度における吸着質の平衡蒸気圧を、吸着塔の冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi_2$  は本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きくなるよう運転することが好ましい。 $\phi_2$  が本発明で規定した



吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さい場合には、吸着材の吸着能を有効に利用できず、運転効率が悪くなるからである。 $\phi 2$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 2$ における吸着量が通常0.20以上、好ましくは0.29以上、より好ましくは0.30以上となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。

#### 【0039】

再生工程にある吸着塔1は通常40～100℃、好ましくは50～98℃、更に好ましくは60～95℃の温水により加熱され、前記温度範囲に対応した平衡蒸気圧になり、凝縮器5の凝縮温度30～40℃（これは凝縮器を冷却している冷却水の温度に等しい）での飽和蒸気圧で凝縮される。吸着塔1から凝縮器5へ水蒸気が移動し、凝縮されて水となる。水は戻し配管3により蒸発器4へ戻される。凝縮器の冷却水の温度と温水の温度との関係から脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ （ここで $\phi 1$ は凝縮器の冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧を、温水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 1$ はSAPO-34が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さくなるよう運転することが好ましい。もし、 $\phi 1$ がSAPO-34が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きいと、SAPO-34の優れた吸着量が有効に利用できないからである。 $\phi 1$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 1$ における吸着量が通常0.06以下、好ましくは0.05以下となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。なお、 $\phi 1$ における吸着質の吸着量と $\phi 2$ における吸着質の吸着量との差が、通常0.18 g/g以上、好ましくは0.20 g/g以上、さらに好ましくは0.25 g/g以上となるように運転する。以上が第1行程である。

#### 【0040】

次の第2行程では、吸着塔1が吸着工程、吸着塔2が再生工程となるように、制御バルブ31～34及び切り替えバルブ115、116、215、及び216を切り替えることで、同様に蒸発器4から冷熱、即ち冷房出力を得ることができる。以上の第1及び第2行程を順次切り替えることで吸着ヒートポンプの連続運転を行う。

## 【0041】

なお、ここでは2基の吸着塔を設置した場合の運転方法を説明したが、吸着材が吸着した吸着質の脱着を適宜おこなうことにより、いずれかの吸着塔が吸着質を吸着できる状態を維持できれば吸着塔は何基設置してもよい。

## 【0042】

## 【発明の効果】

吸着ヒートポンプ用の吸着材としては、一般的にシリカゲルと低シリカアルミナ比のゼオライトが用いられてきた。しかし、従来吸着ヒートポンプに利用されてきた吸着材は、比較的低温の熱源を吸着ヒートポンプの駆動源として利用するには吸脱着能力が不十分であった。

## 【0043】

例えば、吸着ヒートポンプ用のゼオライトの代表例として13Xの水蒸気吸着等温線を考えると、相対蒸気圧0.05以下で急激に吸着され、0.05より高い相対蒸気圧域ではゼオライトの水蒸気吸着量は変化しない。吸着剤を再生するには、周囲の気体の相対湿度を低下させて一度吸着した水分を脱着して除くが、ゼオライト13Xに吸着された水を脱着するには相対蒸気圧を下げる必要があるため、150℃～200℃の熱源が必要であると言われている。一般にゼオライトは水の吸着能力に優れるが、一度吸着すると吸着質が脱着しづらく、再生に高温の熱源が必要という欠点がある。

## 【0044】

また最近では界面活性剤のミセル構造を鋳型として合成したメソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10など)(特開平9-178292号)や通称AlPO<sub>4</sub>と称される多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブ(特開平11-197439号)などのゼオライトも検討されている。メソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10)は相対蒸気圧0.20と0.35の範囲で吸着量差は0.25g/gと大きく、有望な素材である(特開平9-178292号：図14のグラフ4；FSM-10)。しかし、本発明の吸着ヒートポンプの運転操作の一例である相対蒸気圧0.05～0.30の範囲では吸着量が小さい。その中でも吸着量変化が大きいのは相対蒸気圧0.15～0.30の範囲であるが、

この時の吸着量差は  $0.08 \text{ g/g}$  であり、吸着ヒートポンプの性能は劣らざるを得ない。また、繰り返し使用すると構造が崩れ、吸着材としての機能が低下することが指摘されており、耐久性が課題となっている。

#### 【0045】

例えば、図3に示す多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブのAFI型（フレームワーク密度 =  $17.5 \text{ T/1,000 \AA}^3$ ）ゼオライトであるALPO-5の吸着等温線（Colloid Polym Sci 277, p83～88（1999）, Fig. 1（吸着温度  $30^\circ\text{C}$ ）より引用）の吸着等温線によると、ALPO-5は相対蒸気圧  $0.25 \sim 0.40$  の範囲で吸着量が急激に上昇し、相対蒸気圧  $0.05 \sim 0.3$  の範囲で吸脱着させることは可能であるが、相対蒸気圧  $0.15 \sim 0.30$  の範囲での吸着量変化は  $0.14 \text{ g/g}$  であった。

#### 【0046】

吸着ヒートポンプに適した吸着材として知られているシリカゲルA型（富士シリシア化学（株））を吸着等温線測定装置（ベルソープ18：日本ベル（株））により測定した、吸着温度  $25^\circ\text{C}$  の水蒸気の吸着等温線を図2に示す。なお、この測定は図1のSAP0-34と同じ条件で行った。図2のシリカゲルA型の吸着等温線によると、シリカゲルA型は、相対水蒸気圧  $0 \sim 0.7$  の範囲で相対水蒸気圧とほぼ比例した吸着量が得られる。しかし、メソポーラスモレキュラーシーブや多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブと同じ相対蒸気圧  $0.15 \sim 0.30$  の範囲ではA型シリカゲルは  $0.08 \text{ g/g}$  しか吸着量が変化しない。シリカゲルを吸着材として使用した吸着ヒートポンプが商品化されているが、この吸着量差が小さいことが原因で装置が大きくならざるを得ない。

#### 【0047】

本発明の、相対蒸気圧  $0.05$  以上、 $0.30$  以下の範囲で大きな吸脱着量変化を示す吸着材を利用した吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置は、吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能になるため、従来に比べて低温の熱源を利用して、効率よく吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を駆動することができる。すなわち、本発明の吸着材によれば、1

00℃以下の比較的低温の熱源で駆動する吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 SAPO-34の水蒸気吸着等温線である。

【図2】 シリカゲルA型の水蒸気吸着等温線である。

【図3】 ALPO-5の水蒸気吸着等温線である。

【図4】 吸着ヒートポンプの概念図である。

【符号の説明】

- 1 吸着塔
- 2 吸着塔
- 3 吸着質配管
- 4 蒸発器
- 5 凝縮器
- 11 熱媒配管
  - 111 冷却水入口
  - 112 冷却水出口
  - 113 温水入口
  - 114 温水出口
  - 115 切り替えバルブ
  - 116 切り替えバルブ
- 21 熱媒配管
  - 211 冷却水入口
  - 212 冷却水出口
  - 213 温水入口
  - 214 温水出口
  - 215 切り替えバルブ
  - 216 切り替えバルブ
- 30 吸着質配管
- 31 制御バルブ

3 2 制御バルブ

3 3 制御バルブ

3 4 制御バルブ

3 0 0 室内機

3 0 1 ポンプ

4 1 冷水配管（入口）

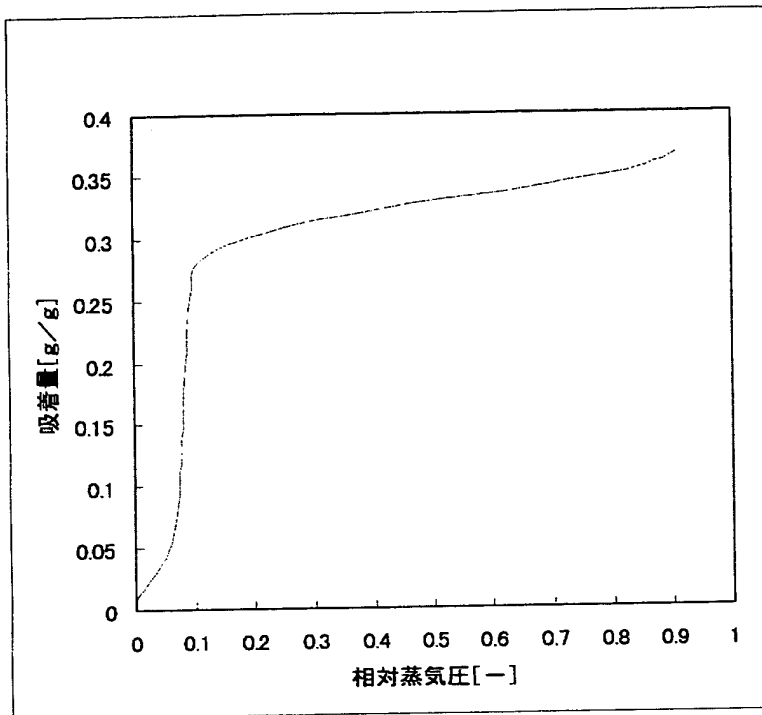
4 2 冷水配管（出口）

5 1 冷却水配管（入口）

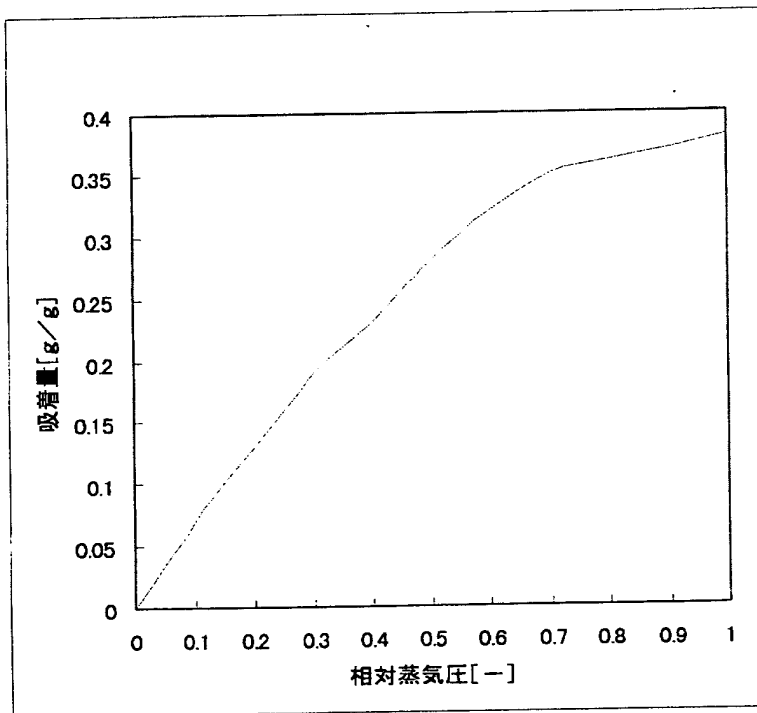
5 2 冷却水配管（出口）

【書類名】 図面

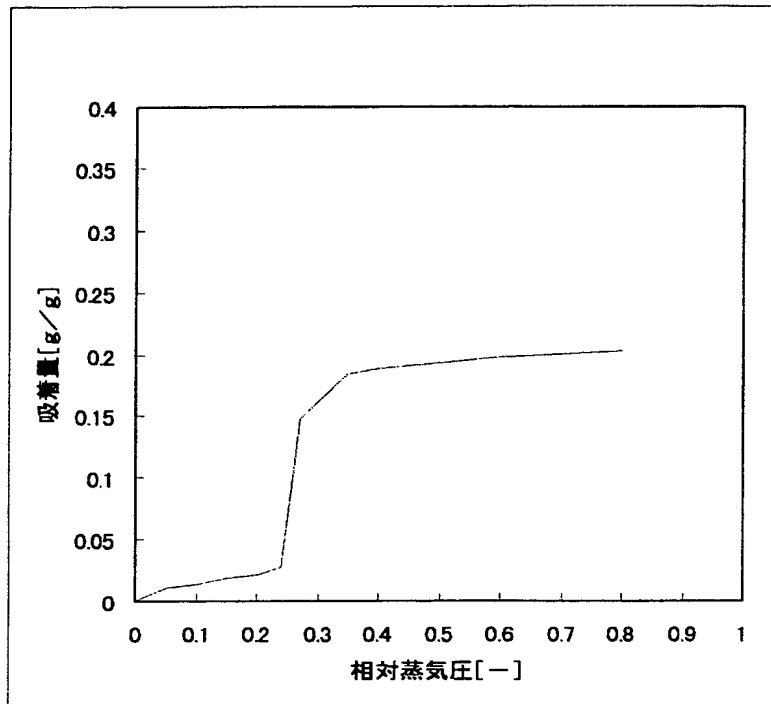
【図 1】



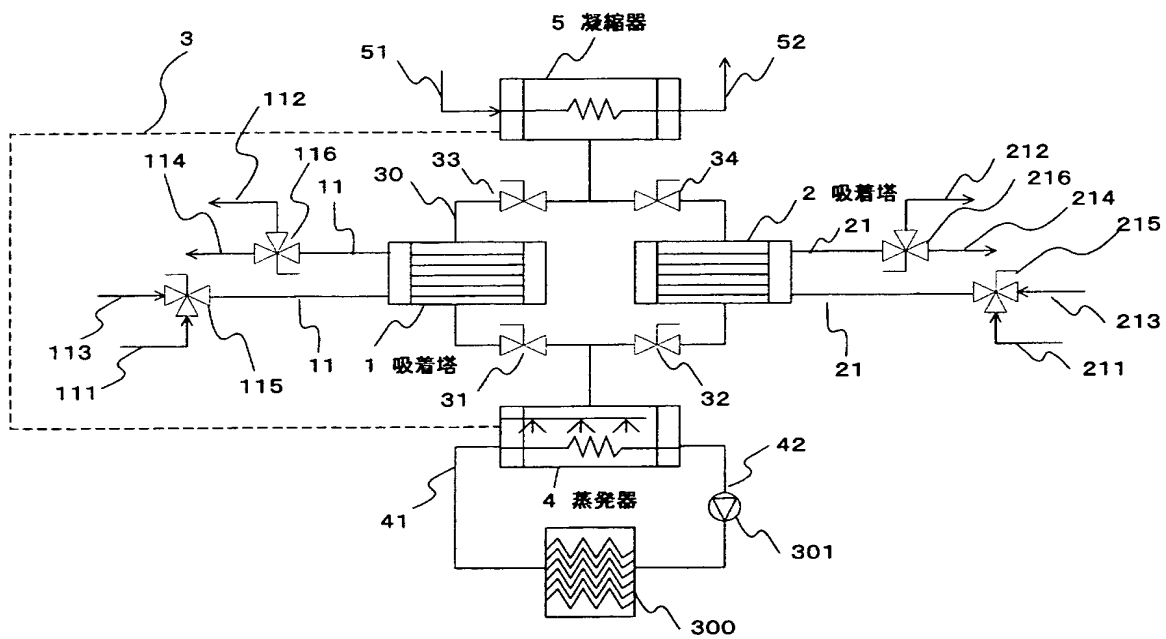
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸着質を低相対蒸気圧域で吸脱着しうる吸着材を用いた、効率の良い吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を提供する。

【手段】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 1 - 1 1 1 9 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社